

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Chiaki TANAKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: TONER AND DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC DEVELOPMENT, PRODUCTION THEREOF,
IMAGE FORMING PROCESS AND APPARATUS USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

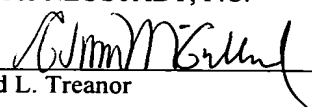
<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2003-075883	March 19, 2003
Japan	2003-076072	March 19, 2003

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.


Richard L. Treanor

Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland
Registration Number 21,124

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月19日
Date of Application:

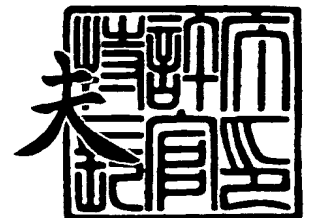
出願番号 特願2003-075883
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-075883]

出願人 株式会社リコー
Applicant(s):

2003年12月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



出証番号 出証特2003-3103723

【書類名】 特許願

【整理番号】 0207609

【提出日】 平成15年 3月19日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 画像形成用トナーおよび現像剤とその製造方法、並びに
これらを用いた画像形成方法、画像形成装置

【請求項の数】 29

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 田中 千秋

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 高田 毅

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

 【氏名】 渡邊 真弘

【特許出願人】

 【識別番号】 000006747

 【氏名又は名称】 株式会社リコー

 【代表者】 桜井 正光

【代理人】

 【識別番号】 100074505

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 池浦 敏明

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009036

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9909722

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像形成用トナーおよび現像剤とその製造方法、並びにこれらを用いた画像形成方法、画像形成装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られたトナーにおいて、該トナーバインダーが、該変性ポリエステル樹脂と共に、結晶性ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする画像形成用トナー。

【請求項 2】 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル樹脂 (ii) と結晶性ポリエステル樹脂 (iii) を含有し、(i) と (ii) + (iii) の重量比が 5 / 9 5 ~ 2 5 / 7 5 であり、かつ、(ii) と (iii) の重量比が 9 9 / 1 ~ 5 0 / 5 0 であることを特徴とする請求項 1 記載の画像形成用トナー。

【請求項 3】 該トナーのガラス転移点 (T_g) が 4 0 ~ 7 0 ℃であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の画像形成用トナー。

【請求項 4】 該トナーの流出開始温度 (T_{f b}) が 7 0 ~ 1 5 0 ℃であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 5】 該トナー粒子の体積平均粒径が 4 ~ 8 μm であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 6】 該トナー粒子の D_v / D_n が 1 . 0 0 ~ 1 . 2 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 7】 該トナー粒子の平均円形度が 0 . 9 9 ~ 0 . 9 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 8】 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の T H F 可溶分の分子量分布において、分子量のピークが 1 0 0 0 ~ 3 0 0 0 0 にあり、分子量 3 0 0 0 0 以上成分が 1 ~ 8 0 % で、且つ、数平均分子量が 2 0 0 0 ~ 1 5 0 0 0 であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 9】 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の T H F 可溶分

の分子量分布において、分子量 1 0 0 0 以下成分が 0. 1 ~ 5. 0 %であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 0】 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の T H F 不溶分が 1 ~ 1 5 %であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 1】 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および／もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 2】 該樹脂微粒子の平均粒径が 5 ~ 5 0 0 n mであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 3】 上記トナーが離型材としてワックスを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 4】 上記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 5】 上記トナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の分散粒径が長軸径で 0. 2 ~ 3. 0 μ mであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 6】 結晶性ポリエステル樹脂の D S C 吸熱ピーク温度が 5 0 ~ 1 5 0 $^{\circ}$ Cであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 5 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 7】 請求項 1 記載の結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分の G P C による分子量分布が、重量平均分子量 (Mw) で 1 0 0 0 ~ 6 5 0 0、数平均分子量 (Mn) で 5 0 0 ~ 2 0 0 0、Mw/Mn が 2 ~ 5 であることを特徴とする請求項 1 ~ 1 6 のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項 1 8】 請求項 1 記載の結晶性ポリエステル樹脂が下記一般式 (1)

【化 1】



(式中、 R_1 、 R_2 は炭化水素基であり、その炭素数は1～20である)
で表されることを特徴とする請求項1～17のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項19】 結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が炭素数2～6のジオール化合物を含有するものであり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体の少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項20】 結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよびこれらの誘導体の少なくとも1つを含有することを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項21】 変性されていないポリエステル樹脂のガラス転移点(T_g)が40～80℃であることを特徴とする請求項1～20のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項22】 変性されていないポリエステル樹脂の重量平均分子量が2000～90000であることを特徴とする請求項1～21のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項23】 ワックスの融点が40～160℃であることを特徴とする請求項1～22のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項24】 少なくとも無機微粒子及び／または樹脂微粒子を外添していることを特徴とする請求項1～23のいずれかに記載の画像形成用トナー。

【請求項25】 体積平均粒径が0.2 μm ～3 μm の結晶性ポリエステル樹脂分散液を使用して製造されることを特徴とする請求項1～24のいずれかに記載の画像形成用トナーの製造方法。

【請求項26】 請求項1～24のいずれかに記載の画像形成用トナーからなることを特徴とする一成分現像剤。

【請求項27】 請求項1～24のいずれかに記載の画像形成用トナーとキャリア粉からなることを特徴とする二成分現像剤。

【請求項28】 請求項26～27のいずれかに記載の現像剤が充填された

トナー容器。

【請求項 2 9】 像担持体上に形成した静電潜像を上記請求項 2 6 ～ 2 7 のいずれかに記載の現像剤を用いて現像し、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写し、転写されたトナー像をローラ状もしくはベルト状の定着部材により、加熱加圧定着して定着画像を得る工程を含む画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真装置や静電記録装置などにおいて、画像担持体上の静電潜像を顕像化するための画像形成用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等に於いて使用される現像剤は、その現像工程において、例えば、静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像する為の現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤及び、キャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

【0 0 0 3】

従来、電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる乾式トナーとしては、スチレン系樹脂、ポリエステルなどのトナーバインダーを着色剤などと共に熔融混練し、微粉碎したものが用いられている。高品位、高画質の画像を得るためには、トナーの粒子径を小さくすることにより改良が図られているが、通常の混練、粉碎法による製造方法ではその粒子形状が不定形であり、機械内部では現像部内でのキャリアとの攪拌や、一成分系現像剤として用いる場合は現像ローラとトナー供給ローラ、層厚規制ブレードや摩擦帯電ブレードなどによる接触ストレスによりさらにトナーが粉碎され、極微粒子が発生したり、流動化剤がトナー表

面に埋め込まれるために画像品質が低下するという現象が発生している。またその形状ゆえに粉体としての流動性が悪く、多量の流動化を必要としたり、トナーボトル内への充填率が低く、コンパクト化への阻害要因となっている。そのため小粒径化したメリットが生かされていないのが現状である。粉碎法では粒子径の限界が存在し、さらなる小粒径化には対応できない。また、粉碎トナーのような不定形の形状による転写性の悪さから、転写された画像のぬけやそれを補うためトナー消費量が多いなどの問題が発生している。

【0 0 0 4】

従って、さらなる転写効率の向上によりトナーの消費量を減少させて画像のぬけの無い高品位の画像を得たり、ランニングコストを低減させたいという要求も高まっている。転写効率が非常に良いならば、感光体や転写媒体から未転写トナーを取り除くためのクリーニングユニットが必要なくなり、機器の小型化、低コスト化が図れ、廃棄トナーも無くなるというメリットも同時に有しているからである。このような不定形の形状効果の欠点を補うために種々の球状のトナー製造法が考案されている。

【0 0 0 5】

しかし球状のトナーは感光体や転写媒体に残ったトナーを除去するための装置（例えばクリーニングブレードやクリーニングブラシ）では除去できずクリーニング不良が発生してしまう。また球状であるがゆえにトナーの表面が全方位外側に露出しており、キャリアや帯電ブレードなどの帯電部材との接触にさらされ易く、トナー表面の外添剤や最表面に存在する帯電制御剤がトナー表面に埋め込まれ易く、トナーの流動性がすぐに低下してしまうなどの耐久性に問題があった。これらの乾式トナーは紙などに現像転写された後、熱ロールを用いて加熱溶融することで定着することが行われている。その際、熱ロール温度が高すぎるとトナーが過剰に溶融し熱ロールに融着する問題（ホットオフセット）が発生する。また、熱ロール温度が低すぎるとトナーが十分に溶融せず定着が不十分になる問題が発生する。省エネルギー化、装置の小型化の観点から、よりホットオフセット発生温度が高く（耐ホットオフセット性）、かつ定着温度が低い（低温定着性）トナーが求められている。また、トナーが保管中および装置内の雰囲気温度下で

ブロッキングしない耐熱保存性が必要である。

【0 0 0 6】

これらの問題点を解決する方法として特開平 7 - 1 5 2 2 0 2 号公報（特許文献 1）にはポリマー溶解懸濁法と呼ばれる体積収縮を伴う工法が検討されている。この方法はトナー材料を低沸点有機溶媒などの揮発性溶剤に分散、溶解させ、これを分散剤の存在する水系媒体中で乳化、液滴化した後に揮発性溶剤を除去するものである。その際液滴の体積収縮が起こるが、分散剤として水系媒体に溶解しない固体微粒子分散剤を選択した場合、不定形の粒子しか得られなかった。また生産性を高めるために溶剤中の固形分量を多くした場合、分散相の粘度が上昇し、結果的に得られる粒子は粒子径が大きくその分布もブロードとなってしまった。逆に用いる樹脂の分子量を下げ分散相の粘度を下げた場合、定着性（特に耐ホットオフセット性）を犠牲にしなければならなかった。

【0 0 0 7】

これに対し特開平 1 1 - 1 4 9 1 7 9 号公報（特許文献 2）ではポリマー溶解懸濁法で用いる樹脂を低分子量のものとして分散相の粘度を下げ、乳化を容易にし、しかも粒子内で重合反応をさせて定着性を改善している。しかし粒子の形状を調節して、転写性やクリーニング性を改良したものではなかった。

【0 0 0 8】

【特許文献 1】

特開平 7 - 1 5 2 2 0 2 号公報

【特許文献 2】

特開平 1 1 - 1 4 9 1 7 9 号公報

【0 0 0 9】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、低温定着性及び耐ホットオフセット性にすぐれる画像形成用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法を提供することをその課題とする。

【0 0 1 0】

【課題を解決するための手段】

本発明者らが鋭意検討を重ねた結果、有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性

ポリエステル樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させてトナー粒子を得る方法において、該トナーバインダーが、該変性ポリエステルと共に、結晶性ポリエステル樹脂を含有することが、低温定着性の発現と深く関係することを見いだした。また、低温定着を満足し、耐ホットオフセット性が良好なトナーを得るためには、変性ポリエステルの架橋または伸長反応を制御し、反応後のトナーとしての流出開始温度（ T_{fb} ）を $70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ にすることが重要であることを見いだした。また、トナー中の結晶性ポリエステルの分散径を最適な大きさに制御することも低温定着性に大きな効果があることも見だし、本発明を完成するに至ったものである。

【0011】

すなわち、本発明によれば、以下に示すトナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法が提供される。

(1) 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られたトナーにおいて、該トナーバインダーが、該変性ポリエステル樹脂と共に、結晶性ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする画像形成用トナー。

(2) 該トナーバインダーが、該変性ポリエステル樹脂 (i) と共に、変性されていないポリエステル樹脂 (ii) と結晶性ポリエステル樹脂 (iii) を含有し、(i) と (ii) + (iii) の重量比が $5/95 \sim 25/75$ であり、かつ、(i) と (iii) の重量比が $99/1 \sim 50/50$ であることを特徴とする前記 (1) 記載の画像形成用トナー。

(3) 該トナーのガラス転移点 (T_g) が $40 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする前記 (1) 又は (2) に記載の画像形成用トナー。

(4) 該トナーの流出開始温度 (T_{fb}) が $70 \sim 150^{\circ}\text{C}$ であることを特徴とする前記 (1) ～ (3) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(5) 該トナー粒子の体積平均粒径が $4 \sim 8 \mu\text{m}$ であることを特徴とする前記 (1) ～ (4) のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(6) 該トナー粒子の D_v/D_n が 1.00～1.25であることを特徴とする前記(1)～(5)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(7) 該トナー粒子の平均円形度が 0.99～0.95であることを特徴とする前記(1)～(6)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(8) 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の THF 可溶分の分子量分布において、分子量のピークが 1000～30000にあり、分子量 30000以上成分が 1～80%で、且つ、数平均分子量が 2000～15000であることを特徴とする前記(1)～(7)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(9) 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の THF 可溶分の分子量分布において、分子量 1000以下成分が 0.1～5.0%であることを特徴とする前記(1)～(8)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(10) 上記トナー中に含有されるポリエステル樹脂の THF 不溶分が 1～15%であることを特徴とする前記(1)～(9)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(11) 該乳化分散液の溶媒を除去する工程が、少なくとも減圧および/もしくは加熱の条件下で行われることを特徴とする前記(1)～(10)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(12) 該樹脂微粒子の平均粒径が 5～500nmであることを特徴とする前記(1)～(11)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(13) 上記トナーが離型材としてワックスを含有することを特徴とする前記(1)～(12)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(14) 上記トナーが帯電制御剤を含有することを特徴とする前記(1)～(13)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(15) 上記トナーにおいて、結晶性ポリエステル樹脂の分散粒径が長軸径で 0.2～3.0 μ mであることを特徴とする前記(1)～(14)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(16) 結晶性ポリエステル樹脂の DSC 吸熱ピーク温度が 50～150℃であることを特徴とする前記(1)～(15)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(17) 請求項1記載の結晶性ポリエステル樹脂のオルトジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布が、重量平均分子量(M_w)で1000～6500、数平均分子量(M_n)で500～2000、M_w/M_nが2～5であることを特徴とする前記(1)～(16)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(18) 請求項1記載の結晶性ポリエステル樹脂が下記一般式(1)

【化2】



(式中、R₁、R₂は炭化水素基であり、その炭素数は1～20である)

で表されることを特徴とする前記(1)～(17)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(19) 結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が炭素数2～6のジオール化合物を含有するものであり、酸成分がマレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体の少なくとも1つを含有することを特徴とする前記(1)～(18)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(20) 結晶性ポリエステル樹脂のアルコール成分が1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオールおよびこれらの誘導体の少なくとも1つを含有することを特徴とする前記(1)～(19)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(21) 変性されていないポリエステル樹脂のガラス転移点(T_g)が40～80℃であることを特徴とする前記(1)～(20)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(22) 変性されていないポリエステル樹脂の重量平均分子量が2000～9000であることを特徴とする前記(1)～(21)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(23) ワックスの融点が40～160℃であることを特徴とする前記(1)～(22)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(24) 少なくとも無機微粒子及び／または樹脂微粒子を外添していることを特徴とする前記(1)～(23)のいずれかに記載の画像形成用トナー。

(25) 体積平均粒径が0.2μm～3μmの結晶性ポリエステル樹脂分散液を使用して製造されることを特徴とする前記(1)～(24)のいずれかに記載

の画像形成用トナーの製造方法。

(26) 前記(1)～(24)のいずれかに記載の画像形成用トナーからなることを特徴とする一成分現像剤。

(27) 前記(1)～(24)のいずれかに記載の画像形成用トナーとキャリア粉からなることを特徴とする2成分現像剤。

(28) 前記(26)～(27)のいずれかに記載の現像剤が充填されたトナー容器。

(29) 像担持体上に形成した静電潜像を前記(26)～(27)のいずれかに記載の現像剤を用いて現像し、該像担持体上に形成されたトナー像を画像支持体に転写し、転写されたトナー像をローラ状もしくはベルト状の定着部材により、加熱加圧定着して定着画像を得る工程を含む画像形成方法。

【0012】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳述する。

(結晶性ポリエステルの効果)

本発明トナー中の結晶性ポリエステル樹脂は、結晶性をもつがゆえに定着開始温度付近において、急激な粘度低下を示す熱溶融特性を示す。

つまり、溶融開始温度直前までは結晶性による耐熱保存性が良く、溶融開始温度では急激な粘度低下(シャープメルト性)し、定着することから、良好な耐熱保存性と低温定着性を兼ね備えたトナーを設計することが出来る。

また、離型幅(定着下限温度とホットオフセット発生温度の差)についても、良好な結果を示すことが判った。

【0013】

(円形度および円形度分布)

本発明におけるトナーは特定の形状と形状の分布を有することが重要であり、平均円形度が0.95未満で、球形からあまりに離れた不定形の形状のトナーでは、満足した転写性やチリのない高画質画像が得られない。なお形状の計測方法としては粒子を含む懸濁液を平板上の撮像部検知帯に通過させ、CCDカメラで光学的に粒子画像を検知し、解析する光学的検知帯の手法が適当である。この手法

で得られる投影面積の等しい相当円の周囲長を実在粒子の周囲長で除した値である平均円形度が 0.99 ~ 0.95 のトナーが適正な濃度の再現性のある高精細な画像を形成するのに有効である事が判明した。より好ましくは、平均円形度が 0.99 ~ 0.96 で円形度が 0.96 未満の粒子が 10 % 以下である。また、平均円形度が 0.991 以上の場合、ブレードクリーニングなどを採用しているシステムでは、感光体上および転写ベルトなどのクリーニング不良が発生し、画像上の汚れを引き起こす。例えば、画像面積率の低い現像・転写では転写残トナーが少なく、クリーニング不良が問題となることはないが、写真画像など画像面積率の高いもの、さらには、給紙不良等で未転写の画像形成したトナーが感光体上に転写残トナーとして発生することがあり、蓄積すると画像の地汚れを発生してしまう。また、感光体を接触帯電させる帯電ローラ等を汚染してしまい、本来の帯電能力を発揮できなくなってしまう。この値はフロー式粒子像分析装置 F P I A - 2 0 0 0 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 100 ~ 150 ml 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を 0.1 ~ 0.5 ml 加え、更に測定試料を 0.1 ~ 0.5 g 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 1 ~ 3 分間分散処理を行い、分散液濃度を 3000 ~ 1 万個 / μ l として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0014】

(D_v / D_n (体積平均粒径 / 個数平均粒径の比))

該トナーの体積平均粒径 (D_v) が 4 ~ 8 μ m であり、個数平均粒径 (D_n) との比 (D_v / D_n) が 1.25 以下、好ましくは 1.05 ~ 1.20 である乾式トナーにより、耐熱保存性、低温定着性、耐ホットオフセット性のいずれにも優れ、とりわけフルカラー複写機などに用いた場合に画像の光沢性に優れ、更に二成分現像剤においては、長期にわたるトナーの収支が行われても、現像剤中のトナー粒子径の変動が少なくなり、現像装置における長期の攪拌においても、良好で安定した現像性が得られる。また、一成分現像剤として用いた場合においても、トナーの収支が行われても、トナーの粒子径の変動が少なくなると共に、現

像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着がなく、現像装置の長期の使用（攪拌）においても、良好で安定した現像性及び画像が得られた。

【0015】

一般的には、トナーの粒子径は小さければ小さい程、高解像で高画質の画像を得る為に有利であると言われているが、逆に転写性やクリーニング性に対しては不利である。また、本発明の範囲よりも体積平均粒子径が小さい場合、二成分現像剤では現像装置における長期の攪拌においてキャリアの表面にトナーが融着し、キャリアの帯電能力を低下させたり、一成分現像剤として用いた場合には、現像ローラへのトナーのフィルミングや、トナーを薄層化する為のブレード等の部材へのトナーの融着を発生させやすくなる。

また、これらの現象は微粉の含有率が本発明の範囲より多いトナーにおいても同様である。

逆に、トナーの粒子径が本発明の範囲よりも大きい場合には、高解像で高画質の画像を得ることが難しくなると共に、現像剤中のトナーの収支が行われた場合にトナーの粒子径の変動が大きくなる場合が多い。また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.25よりも大きい場合も同様であることが明らかとなった。

また、体積平均粒子径／個数平均粒子径が1.05より小さい場合には、トナーの挙動の安定化、帯電量の均一化の面から好ましい面もあるが、トナーを十分に帯電することが出来なかったり、クリーニング性を悪化させる場合があることが明らかとなった。

【0016】

(変性ポリエステル樹脂)

変性ポリエステル樹脂 (i) としては、イソシアネートやエポキシなどにより変性されたポリエステルプレポリマーを挙げることができる。これは、活性水素基を持つ化合物（アミン類など）と伸長反応し、離型幅（定着下限温度とホットオフセット発生温度の差）の向上に効果をおよぼす。変性ポリエステル樹脂 (i) の合成方法としては、ベースとなるポリエステル樹脂に、従来公知のイソシアネート化剤やエポキシ化剤などを反応させることで容易に合成することが出来る

。イソシアネート化剤としては、脂肪族ポリイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 6-ジイソシアナトメチルカプロエートなど）；脂環式ポリイソシアネート（イソホロンジイソシアネート、シクロヘキシルメタンジイソシアネートなど）；芳香族ジイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなど）；芳香脂肪族ジイソシアネート（ α , α , α' , α' -テトラメチルキシリレンジイソシアネートなど）；イソシアヌレート類；前記ポリイソシアネートをフェノール誘導体、オキシム、カプロラクタムなどでブロックしたもの；およびこれら2種以上の併用が挙げられる。また、エポキシ化剤としては、エピクロロヒドリンなどをその代表例としてあげることが出来る。

【0017】

イソシアネート化剤の比率は、イソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、ベースとなるポリエステルの水酸基 $[\text{OH}]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ として、通常 $5/1 \sim 1/1$ 、好ましくは $4/1 \sim 1.2/1$ 、さらに好ましくは $2.5/1 \sim 1.5/1$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{OH}]$ が5を超えると低温定着性が悪化する。 $[\text{NCO}]$ のモル比が1未満では、変性ポリエステル中のウレア含量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。この変性ポリエステル樹脂中のイソシアネート化剤の含有量は、通常 $0.5 \sim 40$ 重量%、好ましくは $1 \sim 30$ 重量%、さらに好ましくは $2 \sim 20$ 重量%である。 0.5 重量%未満では、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。また、 40 重量%を超えると低温定着性が悪化する。

【0018】

また、この変性ポリエステル樹脂中の1分子あたりに含有するイソシアネート基は、通常1個以上、好ましくは、平均 $1.5 \sim 3$ 個、さらに好ましくは、平均 $1.8 \sim 2.5$ 個である。1分子あたり1個未満では、伸長反応後のウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。

アミン類としては、ジアミン化合物、3価以上のポリアミン化合物、アミノアルコール化合物、アミノメルカプタン化合物、アミノ酸化合物、および、これらのアミノ基をブロックした化合物などが挙げられる。ジアミン化合物としては

、芳香族ジアミン（フェニレンジアミン、ジエチルトルエンジアミン、4, 4' ジアミノジフェニルメタンなど）；脂環式ジアミン（4, 4' -ジアミノ-3, 3' ジメチルジシクロヘキシルメタン、ジアミンシクロヘキサン、イソホロンジアミンなど）；および脂肪族ジアミン（エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）などが挙げられる。3 価以上のポリアミン化合物としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。アミノアルコール化合物としては、エタノールアミン、ヒドロキシエチルアニリンなどが挙げられる。アミノメルカプタン化合物としては、アミノエチルメルカプタン、アミノプロピルメルカプタンなどが挙げられる。アミノ酸化合物としては、アミノプロピオン酸、アミノカプロン酸などが挙げられる。これらのアミノ基をブロックした化合物としては、前記アミン類とケトン類（アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど）から得られるケチミン化合物、オキサゾリン化合物などが挙げられる。これらアミン類のうち好ましいものは、ジアミン化合物およびジアミン化合物と少量のポリアミン化合物の混合物である。また、架橋剤、伸長剤として、アミン類を用いることができる。

【0019】

さらに、必要により伸長停止剤を用いてウレア変性ポリエステル分子量を調整することができる。伸長停止剤としては、モノアミン（ジエチルアミン、ジブチルアミン、ブチルアミン、ラウリルアミンなど）、およびそれらをブロックしたもの（ケチミン化合物）などが挙げられる。

【0020】

アミン類の比率は、変性ポリエステル樹脂中のイソシアネート基 $[\text{NCO}]$ と、アミン類中のアミノ基 $[\text{NH}_x]$ の当量比 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ として、通常 $1/2 \sim 2/1$ 、好ましくは $1.5/1 \sim 1/1.5$ 、さらに好ましくは $1.2/1 \sim 1/1.2$ である。 $[\text{NCO}] / [\text{NH}_x]$ が 2 を超えたり $1/2$ 未満では、伸長反応後のウレア変性ポリエステルの分子量が低くなり、耐ホットオフセット性が悪化する。本発明においては、ウレア変性ポリエステル中に、ウレア結合と共にウレタン結合を含有していてもよい。ウレア結合含有量とウレタン結合含有量のモル比は、通常 $100/0 \sim 10/90$ であり、好ましくは $80/2$

0～20/80、さらに好ましくは、60/40～30/70である。ウレア結合のモル比が10%未満では、耐ホットオフセット性が悪化する。

【0021】

本発明中の伸長反応後のウレア変性ポリエステルは、ワンショット法、プレポリマー法により製造される。ウレア変性ポリエステルの重量平均分子量は、通常1万以上、好ましくは2万～1000万、さらに好ましくは3万～100万である。1万未満では耐ホットオフセット性が悪化する。ウレア変性ポリエステルの数平均分子量は、後述の変性されていないポリエステルを用いる場合は特に限定されるものではなく、前記重量平均分子量とするのに得やすい数平均分子量でよい。単独の場合は、数平均分子量は、通常20000以下、好ましくは1000～10000、さらに好ましくは2000～8000である。20000を超えると低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が悪化する。

【0022】

(未変性ポリエステル)

本発明においては、前記ウレア変性ポリエステルだけでなく、これと共に変性されていないポリエステル樹脂(ii)をトナーバインダー成分として含有させることもできる。(ii)を併用することで、低温定着性およびフルカラー装置に用いた場合の光沢性が向上し、単独使用より好ましい。前記、(i)と(ii)は少なくとも一部が相溶していることが低温定着性、耐ホットオフセット性の面で好ましい。従って、(i)のポリエステル成分と(ii)は類似の組成が好ましい。

(ii)のピーク分子量は、通常1000～30000、好ましくは1500～10000、さらに好ましくは2000～8000である。1000未満では耐熱保存性が悪化し、10000を超えると低温定着性が悪化する。(ii)の水酸基価は5以上であることが好ましく、さらに好ましくは10～120、特に好ましくは20～80である。5未満では耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利になる。(ii)の酸価は通常1～30、好ましくは5～20である。酸価を持たせることで負帯電性となりやすい傾向がある。また、酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

【0023】

(結晶性ポリエステル)

結晶性ポリエステルとしては、とくに炭素数2～6のジオール化合物、特に1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよびこれらの誘導体を含むアルコール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、およびこれらの誘導体を含む酸成分とを用いて合成される下記一般式(1)で表される繰返し構造単位を有する結晶性ポリエステル樹脂が好ましい。

【化3】



(式中、R₁、R₂は炭化水素基であり、その炭素数は1～20である)。

また、結晶性ポリエステル樹脂の結晶性および軟化点を制御する方法として、ポリエステル合成時にアルコール成分にグリセリン等の3価以上の多価アルコールや、酸成分に無水トリメリット酸などの3価以上の多価カルボン酸を追加して縮重合を行った非線状ポリエステルなどを設計、使用するなどの方法が挙げられる。

【0024】

結晶性ポリエステルの分子構造は、固体NMRなどにより確認することができる。分子量については、上記の分子量分布がシャープで低分子量のものが低温定着性に優れるという観点から鋭意検討した結果、o-ジクロロベンゼンの可溶分のGPCによる分子量分布で、横軸をlog(M)、縦軸を重量%で表した分子量分布図のピーク位置が3.5～4.0の範囲にあり、ピークの半値幅が1.5以下であり、重量平均分子量(M_w)で1000～6500、数平均分子量(M_n)で500～2000、M_w/M_nが2～5であることが好ましいことを見出した。融解温度およびF_{1/2}温度については耐熱保存性が悪化しない範囲で低いことが望ましく、50～130℃の範囲に有ることが好ましいことを見出した。融解温度およびF_{1/2}温度が50℃以下の場合は耐熱保存性が悪化し、現像装置内部の温度でブロッキングが発生しやすくなり、130℃以上の場合には定着下限温度が高くなるため低温定着性が得られなくなる。

【0025】

結晶性ポリエステル酸価は、紙と樹脂との親和性の観点から、目的とする低温定着性を達成するためにはその酸価が 8 mg KOH/g 以上、より好ましくは 20 mg KOH/g 以上であることが好ましく、一方、ホットオフセット性を向上させるには 45 mg KOH/g 以下のものであることが好ましい。更に、結晶性高分子の水酸基価については、所定の低温定着性を達成し、かつ良好な帯電特性を達成するためには $0 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ 、より好ましくは $5 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ のものが好ましい。

【0026】

本発明に基づくトナーにおいては、低温定着性を発現させるため、トナー中の前記 (i)、(ii)、(iii) の重量比は、通常 (i) / (ii) + (iii) が $5/95 \sim 25/75$ 、好ましくは、 $10/90 \sim 25/75$ 、さらに好ましくは $12/88 \sim 25/75$ 、特に好ましくは $12/88 \sim 22/78$ であり、かつ (ii) と (iii) の重量比が、 $99/1 \sim 50/50$ 、好ましくは $95/5 \sim 60/40$ 、さらに好ましくは、 $90/10 \sim 65/35$ である。上記範囲を外れると、耐ホットオフセット性が悪化するとともに、耐熱保存性と低温定着性の両立の面で不利となる。

【0027】

本発明において、トナーバインダーのガラス転移点 (T_g) は通常 $40 \sim 70^\circ\text{C}$ 、好ましくは $40 \sim 65^\circ\text{C}$ である。 40°C 未満ではトナーの耐熱保存性が悪化し、 70°C を超えると低温定着性が不十分となる。ウレア変性ポリエステル樹脂の共存により、本発明の画像形成用トナーにおいては、公知のポリエステル系トナーと比較して、ガラス転移点が低くても耐熱保存性が良好な傾向を示す。トナーバインダーの貯蔵弾性率としては、測定周波数 20 Hz において 10000 dyne/cm^2 となる温度 ($T_{G'}$) が、通常 100°C 以上、好ましくは $110 \sim 200^\circ\text{C}$ である。 100°C 未満では耐ホットオフセット性が悪化する。トナーバインダーの粘性としては、測定周波数 20 Hz において 1000 ポイズとなる温度 (T_η) が、通常 180°C 以下、好ましくは $90 \sim 160^\circ\text{C}$ である。 180°C を超えると低温定着性が悪化する。すなわち、低温定着性と耐ホットオフセット性の両立の観点から、 $T_{G'}$ は T_η より高いことが好ましい。言い換えると T

G' と T_{η} の差 ($T_{G'} - T_{\eta}$) は 0°C 以上が好ましい。さらに好ましくは 10°C 以上であり、特に好ましくは 20°C 以上である。差の上限は特に限定されない。また、耐熱保存性と低温定着性の両立の観点から、 T_{η} と T_g の差は $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ が好ましい。さらに好ましくは $10 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であり、特に好ましくは $20 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

【0028】

(着色剤)

本発明の着色剤としては公知の染料及び顔料が全て使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー (10G、5G、G)、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー (GR、A、RN、R)、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー (G、GR)、パーマネントイエロー (NCG)、バルカンファストイエロー (5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエロー BGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド 4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレット G、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミン BS、パーマネントレッド (F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレット VD、ベルカンファストルビン B、ブリリアントスカーレット G、リソールルビン GX、パーマネントレッド F5R、ブリリアントカーミン 6B、ポグメントスカーレット 3B、ボルドー 5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドー F2K、ヘリオボルドー BL、ボルドー 10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキ B、ローダミンレーキ Y、アリザリンレーキ、チオインジゴレッド B、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラズロンレッド、ポリアゾレッド、クロームバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブル

一、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー（RS、BC）、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジnkグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニグリーン、アントラキノグリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。着色剤の含有量はトナーに対して通常1～15重量%、好ましくは3～10重量%である。

【0029】

本発明で用いる着色剤は樹脂と複合化されたマスターバッチとして用いることもできる。

マスターバッチの製造またはマスターバッチとともに混練されるバインダー樹脂としては、先にあげた変性、未変性ポリエステル樹脂の他にポリスチレン、ポリp-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-p-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラール、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族

炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

【0030】

本マスターバッチはマスターバッチ用の樹脂と着色剤とを高せん断力をかけて混合、混練してマスターバッチを得る事ができる。この際着色剤と樹脂の相互作用を高めるために、有機溶剤を用いる事ができる。またいわゆるフラッシング法と呼ばれる着色剤の水を含んだ水性ペーストを樹脂と有機溶剤とともに混合混練し、着色剤を樹脂側に移行させ、水分と有機溶剤成分を除去する方法も着色剤のウェットケーキをそのまま用いる事ができるため乾燥する必要がなく、好ましく用いられる。混合混練するには3本ロールミル等の高せん断分散装置が好ましく用いられる。

【0031】

(離型剤)

また、トナーバインダー、着色剤とともにワックスを含有させることもできる。本発明のワックスとしては公知のものが使用でき、例えばポリオレフィンワックス（ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなど）；長鎖炭化水素（パラフィンワックス、サゾールワックスなど）；カルボニル基含有ワックスなどが挙げられる。これらのうち好ましいものは、カルボニル基含有ワックスである。カルボニル基含有ワックスとしては、ポリアルカン酸エステル（カルナバワックス、モンタンワックス、トリメチロールプロパントリベヘネート、ペンタエリスリトールテトラベヘネート、ペンタエリスリトールジアセテートジベヘネート、グリセリントリベヘネート、1, 18-オクタデカンジオールジステアレートなど）；ポリアルカノールエステル（トリメリット酸トリステアリル、ジステアリルマレエートなど）；ポリアルカン酸アミド（エチレンジアミンジベヘニルアミドなど）；ポリアルキルアミド（トリメリット酸トリステアリルアミドなど）；およびジアルキルケトン（ジステアリルケトンなど）などが挙げられる。これらカルボニル基含有ワックスのうち好ましいものは、ポリアルカン酸エステルである。本発明のワックスの融点は、通常40～160℃であり、好ましくは50～120℃、さらに好ましくは60～90℃である。融点が40℃未満のワ

ックスは耐熱保存性に悪影響を与え、160℃を超えるワックスは低温での定着時にコールドオフセットを起こしやすい。また、ワックスの溶融粘度は、融点より20℃高い温度での測定値として、5~1000cpsが好ましく、さらに好ましくは10~100cpsである。1000cpsを超えるワックスは、耐ホットオフセット性、低温定着性への向上効果に乏しい。トナー中のワックスの含有量は通常0~40重量%であり、好ましくは3~30重量%である。

【0032】

(帯電制御剤)

本発明のトナーは、必要に応じて帯電制御剤を含有してもよい。帯電制御剤としては公知のものが全て使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等である。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯体のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。

【0033】

本発明において荷電制御剤の使用量は、バインダー樹脂の種類、必要に応じて使用される添加剤の有無、分散方法を含めたトナー製造方法によって決定される

もので、一義的に限定されるものではないが、好ましくはバインダー樹脂 100 重量部に対して、0.1～10 重量部の範囲で用いられる。好ましくは、0.2～5 重量部の範囲がよい。10 重量部を越える場合にはトナーの帯電性が大きすぎ、主帯電制御剤の効果を減退させ、現像ローラとの静電的吸引力が増大し、現像剤の流動性低下や、画像濃度の低下を招く。これらの帯電制御剤はマスターバッチ、樹脂とともに熔融混練した後溶解分散させる事もできるし、もちろん有機溶剤に直接溶解、分散する際に加えても良いし、トナー表面にトナー粒子作成後固定化させてもよい。

【0034】

(樹脂微粒子)

本発明で使用される樹脂微粒子は、水性分散体を形成しうる樹脂であればいかなる樹脂も使用でき、熱可塑性樹脂でも熱硬化性樹脂でもよいが、例えばビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、ケイ素系樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、アニリン樹脂、アイオノマー樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。樹脂微粒子としては、上記の樹脂を2種以上併用しても差し支えない。このうち好ましいのは、微細球状樹脂粒子の水性分散体を得られやすい点から、ビニル系樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂及びそれらの併用が好ましい。

ビニル系樹脂としては、ビニル系モノマーを単独重合また共重合したポリマーで、例えば、スチレンー(メタ)アクリル酸エステル樹脂、スチレンーブタジエン共重合体、(メタ)アクリル酸ーアクリル酸エステル重合体、スチレンーアクリロニトリル共重合体、スチレンー無水マレイン酸共重合体、スチレンー(メタ)アクリル酸共重合体等が挙げられる。

【0035】

(外添剤)

本発明で得られた着色粒子の流動性や現像性、帯電性を補助するための外添剤としては、無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は、 $5\text{ m}\mu\sim 2\text{ }\mu\text{ m}$ であることが好ましく、特に $5\text{ m}\mu\sim 500\text{ m}\mu$ である

ことが好ましい。また、BET法による比表面積は、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合は、トナーの0.01～5重量%であることが好ましく、特に0.01～2.0重量%であることが好ましい。無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

【0036】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

このような流動化剤は表面処理を行って、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤、シリコーンオイル、変性シリコーンオイルなどが好ましい表面処理剤として挙げられる。

感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤としては、例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、例えばポリメチルメタクリレート微粒子、ポリスチレン微粒子などのソープフリー乳化重合などによって製造された、ポリマー微粒子などを挙げることができる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が0.01から $1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

【0037】

(製造方法)

トナーバインダーは以下の方法などで製造することができる。ポリオール(1)とポリカルボン酸(2)を、テトラブトキシチタネート、ジブチルチンオキサ

イドなど公知のエステル化触媒の存在下、150～280℃に加熱し、必要により減圧としながら生成する水を溜去して、水酸基を有するポリエステルを得る。次いで40～140℃にて、これにポリイソシアネート(3)を反応させ、イソシアネート基を有するプレポリマー(A)を得る。さらに(A)にアミン類(B)を0～140℃にて反応させ、ウレア結合で変性されたポリエステルを得る。

(3)を反応させる際および(A)と(B)を反応させる際には、必要により溶剤を用いることもできる。使用可能な溶剤としては、芳香族溶剤(トルエン、キシレンなど)；ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなど)；エステル類(酢酸エチルなど)；アミド類(ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど)およびエーテル類(テトラヒドロフランなど)などのイソシアネート(3)に対して不活性なものが挙げられる。変性されていないポリエステル(ii)を併用する場合は、水酸基を有するポリエステルと同様な方法で(ii)を製造し、これを前記(i)の反応完了後の溶液に溶解し、混合する。

本発明の乾式トナーは以下の方法で製造することができるが勿論これらに限定されることはない。

【0038】

(水系媒体中でのトナー製造法)

本発明に用いる水系媒体としては、水単独でもよいが、水と混和可能な溶剤を併用することもできる。混和可能な溶剤としては、アルコール(メタノール、イソプロパノール、エチレングリコールなど)、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフラン、セルソルブ類(メチルセルソルブなど)、低級ケトン類(アセトン、メチルエチルケトンなど)などが挙げられる。

【0039】

トナー粒子は、水系媒体中でイソシアネート基を有するプレポリマー(A)からなる分散体を、(B)と反応させて形成しても良いし、あらかじめ製造したウレア変性ポリエステル(i)を用いても良い。水系媒体中でウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からなる分散体を安定して形成させる方法としては、水系媒体中にウレア変性ポリエステル(i)やプレポリマー(A)からな

るトナー原料の組成物を加えて、せん断力により分散させる方法などが挙げられる。プレポリマー (A) と他のトナー組成物である (以下トナー原料と呼ぶ) 着色剤、着色剤マスターバッチ、離型剤、荷電制御剤、未変性ポリエステル樹脂などは、水系媒体中で分散体を形成させる際に混合してもよいが、あらかじめトナー原料を混合した後、水系媒体中にその混合物を加えて分散させたほうが好ましい。また、本発明においては、着色剤、離型剤、荷電制御剤などの他のトナー原料は、必ずしも、水系媒体中で粒子を形成させる時に混合しておく必要はなく、粒子を形成せしめた後、添加してもよい。たとえば、着色剤を含まない粒子を形成させた後、公知の染着の方法で着色剤を添加することもできる。

【0040】

分散の方法としては特に限定されるものではないが、低速せん断式、高速せん断式、摩擦式、高圧ジェット式、超音波などの公知の設備が適用できる。分散体の粒径を $2 \sim 20 \mu\text{m}$ にするために高速せん断式が好ましい。高速せん断式分散機を使用した場合、回転数は特に限定はないが、通常 $1000 \sim 30000 \text{ rpm}$ 、好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$ である。分散時間は特に限定はないが、バッチ方式の場合は、通常 $0.1 \sim 5$ 分である。分散時の温度としては、通常、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ (加圧下)、好ましくは $40 \sim 98^\circ\text{C}$ である。高温なほうが、ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) からなる分散体の粘度が低く、分散が容易な点で好ましい。

【0041】

ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) を含むトナー組成物 100 部に対する水系媒体の使用量は、通常 $50 \sim 2000$ 重量部、好ましくは $100 \sim 1000$ 重量部である。50 重量部未満ではトナー組成物の分散状態が悪く、所定の粒径のトナー粒子が得られない。20000 重量部を超えると経済的でない。また、必要に応じて、分散剤を用いることもできる。分散剤を用いたほうが、粒度分布がシャープになるとともに分散が安定である点で好ましい。

【0042】

プレポリマー (A) からウレア変性ポリエステル (i) を合成する工程は水系媒体中でトナー組成物を分散する前にアミン類 (B) を加えて反応させても良い

し、水系媒体中に分散した後にアミン類 (B) を加えて粒子界面から反応を起こしても良い。この場合製造されるトナー表面に優先的にウレア変性ポリエステルが生成し、粒子内部で濃度勾配を設けることもできる。

【0043】

トナー組成物が分散された油性相を水が含まれる液体に乳化、分散するための分散剤としてアルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、リン酸エステルなどの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、アミノアルコール脂肪酸誘導体、ポリアミン脂肪酸誘導体、イミダゾリンなどのアミン塩型や、アルキルトリメチルアンモニウム塩、ジアルキルジメチルアンモニウム塩、アルキルジメチルベンジルアンモニウム塩、ピリジニウム塩、アルキルイソキノリニウム塩、塩化ベンゼトニウムなどの四級アンモニウム塩型の陽イオン界面活性剤、脂肪酸アミド誘導体、多価アルコール誘導体などの非イオン界面活性剤、例えばアラニン、ドデシルジ (アミノエチル) グリシン、ジ (オクチルアミノエチル) グリシンやN-アルキル-N, N-ジメチルアンモニウムベタインなどの両性界面活性剤が挙げられる。

【0044】

またフルオロアルキル基を有する界面活性剤を用いることにより、非常に少量でその効果をあげることができる。好ましく用いられるフルオロアルキル基を有するアニオン性界面活性剤としては、炭素数2~10のフルオロアルキルカルボン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホンルグルタミン酸ジナトリウム、3-[オメガフルオロアルキル (C6~C11) オキシ]-1-アルキル (C3~C4) スルホン酸ナトリウム、3-[オメガフルオロアルカノイル (C6~C8)-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、フルオロアルキル (C11~C20) カルボン酸及び金属塩、パーフルオロアルキルカルボン酸 (C7~C13) 及びその金属塩、パーフルオロアルキル (C4~C12) スルホン酸及びその金属塩、パーフルオロオクタンスルホン酸ジエタノールアミド、N-プロピル-N-(2ヒドロキシエチル) パーフルオロオクタンスルホンアミド、パーフルオロアルキル (C6~C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル (C6~C10)-N-エチ

ルスルホニルグリシン塩、モノパーフルオロアルキル (C6～C16) エチルリン酸エステルなどが挙げられる。

【0045】

商品名としては、サーフロン S-111、S-112、S-113 (旭硝子社製)、フロラード FC-93、FC-95、FC-98、FC-129 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-101、DS-102、(ダイキン工業社製)、メガファック F-110、F-120、F-113、F-191、F-812、F-833 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-102、103、104、105、112、123A、123B、306A、501、201、204、(トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-100、F150 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0046】

また、カチオン界面活性剤としては、フルオロアルキル基を有する脂肪族一級、二級もしくは二級アミン酸、パーフルオロアルキル (C6～C10) スルホンアミドプロピルトリメチルアンモニウム塩などの脂肪族 4 級アンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、塩化ベンゼトニウム、ピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩、商品名としてはサーフロン S-121 (旭硝子社製)、フロラード FC-135 (住友 3M 社製)、ユニダイン DS-202 (ダイキン工業社製)、メガファック F-150、F-824 (大日本インキ社製)、エクトップ EF-132 (トーケムプロダクツ社製)、フタージェント F-300 (ネオス社製) などが挙げられる。

【0047】

また水に難溶の無機化合物分散剤としてリン酸三カルシウム、炭酸カルシウム、酸化チタン、コロイダルシリカ、ヒドロキシアパタイトなども用いる事が出来る。

【0048】

また高分子系保護コロイドにより分散液滴を安定化させても良い。例えばアクリル酸、メタクリル酸、 α -シアノアクリル酸、 α -シアノメタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、マレイン酸または無水マレイン酸などの酸類

、あるいは水酸基を含有する（メタ）アクリル系単量体、例えばアクリル酸 β -ヒドロキシエチル、メタクリル酸 β -ヒドロキシエチル、アクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 β -ヒドロキシプロピル、アクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、メタクリル酸 γ -ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-クロロ2-ヒドロキシプロピル、ジエチレングリコールモノアクリル酸エステル、ジエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、グリセリンモノアクリル酸エステル、グリセリンモノメタクリル酸エステル、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミドなど、ビニルアルコールまたはビニルアルコールとのエーテル類、例えばビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルプロピルエーテルなど、またはビニルアルコールとカルボキシル基を含有する化合物のエステル類、例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニルなど、アクリルアミド、メタクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドあるいはこれらのメチロール化合物、アクリル酸クロライド、メタクリル酸クロライドなどの酸クロライド類、ビニルビリジン、ビニルピロリドン、ビニルイミダゾール、エチレンイミンなどの窒素原子、またはその複素環を有するものなどのホモポリマーまたは共重合体、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシプロピレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミド、ポリオキシプロピレンアルキルアミド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルフェニルエステル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエステルなどのポリオキシエチレン系、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースなどのセルロース類などが使用できる。

【0049】

なお、分散安定剤としてリン酸カルシウム塩などの酸、アルカリに溶解可能な物を用いた場合は、塩酸等の酸により、リン酸カルシウム塩を溶解した後、水洗するなどの方法によって、微粒子からリン酸カルシウム塩を除去する。その他酵素による分解などの操作によっても除去できる。

分散剤を使用した場合には、該分散剤がトナー粒子表面に残存したままとする

こともできるが、伸長および／または架橋反応後、洗浄除去するほうがトナーの帯電面から好ましい。

【0050】

さらに、トナー組成物の粘度を低くするために、ウレア変性ポリエステル (i) やプレポリマー (A) が可溶の溶剤を使用することもできる。溶剤を用いたほうが粒度分布がシャープになる点で好ましい。該溶剤は沸点が100℃未満の揮発性であることが除去が容易である点から好ましい。該溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、ベンゼン、四塩化炭素、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、1, 1, 2-トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロホルム、モノクロロベンゼン、ジクロロエチリデン、酢酸メチル、酢酸エチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどを単独あるいは2種以上組合せて用いることができる。特に、トルエン、キシレン等の芳香族系溶媒および塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素が好ましい。プレポリマー (A) 100部に対する溶剤の使用量は、通常0～300部、好ましくは0～100部、さらに好ましくは25～70部である。溶剤を使用した場合は、伸長および／または架橋反応後、常圧または減圧下にて加温し除去する。

【0051】

伸長および／または架橋反応時間は、プレポリマー (A) の有するイソシアネート基構造とアミン類 (B) の組み合わせによる反応性により選択されるが、通常10分～40時間、好ましくは2～24時間である。反応温度は、通常、0～150℃、好ましくは40～98℃である。また、必要に応じて公知の触媒を使用することができる。具体的にはジブチルチンラウレート、ジオクチルチンラウレートなどが挙げられる。

【0052】

得られた乳化分散体から有機溶媒を除去するためには、系全体を徐々に昇温し、液滴中の有機溶媒を完全に蒸発除去する方法を採用することができる。あるいはまた、乳化分散体を乾燥雰囲気中に噴霧して、液滴中の非水溶性有機溶媒を完全に除去してトナー微粒子を形成し、合せて水系分散剤を蒸発除去することも可

能である。乳化分散体が噴霧される乾燥雰囲気としては、空気、窒素、炭酸ガス、燃焼ガス等を加熱した気体、特に使用される最高沸点溶媒の沸点以上の温度に加熱された各種気流が一般に用いられる。スプレイドライアー、ベルトドライアー、ロータリーキルンなどの短時間の処理で十分目的とする品質が得られる。

乳化分散時の粒度分布が広く、その粒度分布を保って洗浄、乾燥処理が行われた場合、所望の粒度分布に分級して粒度分布を整えることができる。

【0053】

分級操作は液中でサイクロン、デカンター、遠心分離等により、微粒子部分を取り除くことができる。もちろん乾燥後に粉体として取得した後に分級操作を行っても良いが、液体中で行うことが効率の面で好ましい。得られた不要の微粒子、または粗粒子は再び混練工程に戻して粒子の形成に用いることができる。その際微粒子、または粗粒子はウェットの状態でも構わない。

用いた分散剤は得られた分散液からできるだけ取り除くことが好ましいが、先に述べた分級操作と同時に行うのが好ましい。

得られた乾燥後のトナーの粉体と離型剤微粒子、帯電制御性微粒子、流動化剤微粒子、着色剤微粒子などの異種粒子とともに混合したり、混合粉体に機械的衝撃力を与えることによって表面で固定化、融合化させ、得られる複合体粒子の表面からの異種粒子の脱離を防止することができる。

【0054】

具体的手段としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速気流中に混合物を投入し、加速させ、粒子同士または複合化した粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。装置としては、オングミル（ホソカワミクロン社製）、I式ミル（日本ニューマチック社製）を改造して、粉碎エア－圧力を下げた装置、ハイブリダイゼーションシステム（奈良機械製作所社製）、クリプトロンシステム（川崎重工業社製）、自動乳鉢などがあげられる。

【0055】

（二成分用キャリア）

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部

に対してトナー 1～10 重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 20～200 μm 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアなど従来から公知のものが使用できる。また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等があげられる。またポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコン樹脂等が使用できる。また必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径 1 μm 以下のものが好ましい。平均粒子径が 1 μm よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない 1 成分系の磁性トナー或いは、非磁性トナーとしても用いることができる。

【0056】

【実施例】

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。

【0057】

製造例 1

(有機微粒子エマルシンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、水 683 部、メタクリル酸エチ

レンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩（エレミノールRS-30：三洋化成工業製）11部、スチレン138部、メタクリル酸138部、過硫酸アンモニウム1部を仕込み、400回転/分で15分間攪拌したところ、白色の乳濁液が得られた。加熱して、系内温度75℃まで昇温し、5時間反応させた。さらに、1%過硫酸アンモニウム水溶液30部加え、75℃で5時間熟成してビニル系樹脂（スチレン-メタクリル酸-メタクリル酸エチレンオキサイド付加物硫酸エステルナトリウム塩の共重合体）の水性分散液〔微粒子分散液1〕を得た。〔微粒子分散液1〕をLA-920で測定した体積平均粒径は、 $0.14\mu\text{m}$ であった。〔微粒子分散液1〕の一部を乾燥して樹脂分を単離した。該樹脂分のTgは152℃であった。

【0058】

製造例2

（水相の調整）

水990部、〔微粒子分散液1〕83部、ドデシルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウムの48.5%水溶液（エレミノールMON-7）：三洋化成工業製）37部、酢酸エチル90部を混合攪拌し、乳白色の液体を得た。これを〔水相1〕とする。

【0059】

製造例3

（低分子ポリエステルの合成）

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノールAエチレンオキサイド2モル付加物229部、ビスフェノールAプロピレンオキサイド3モル付加物529部、テレフタル酸208部、アジピン酸46部およびジブチルチンオキサイド2部を入れ、常圧で230℃で8時間反応し、さらに10～15mmHgの減圧で5時間反応した後、反応容器に無水トリメリット酸44部を入れ、180℃、常圧で2時間反応し、〔低分子ポリエステル1〕を得た。〔低分子ポリエステル1〕は、数平均分子量2500、重量平均分子量6700、Tg43℃、酸価25であった。

【0060】

製造例 4-1

(中間体ポリエステルの合成)

冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、ビスフェノール A エチレンオキサイド 2 モル付加物 682 部、ビスフェノール A プロピレンオキサイド 2 モル付加物 81 部、テレフタル酸 283 部、無水トリメリット酸 22 部およびジブチルチンオキサイド 2 部を入れ、常圧で 230℃ で 8 時間反応し、さらに 10～15 mmHg の減圧で 5 時間反応した [中間体ポリエステル 1] を得た。

[中間体ポリエステル 1] は、数平均分子量 2100、重量平均分子量 9500、Tg 55℃、酸価 0.5、水酸基価 51 であった。

次に、冷却管、攪拌機および窒素導入管の付いた反応容器中に、[中間体ポリエステル 1] 410 部、イソホロンジイソシアネート 89 部、酢酸エチル 500 部を入れ 100℃ で 5 時間反応し、[プレポリマー 1] を得た。[プレポリマー 1] の遊離イソシアネート重量%は、1.53% であった。

【0061】

製造例 4-2

(結晶性ポリエステルの合成)

窒素導入管、脱水管、攪拌器及び熱伝対を装備した 5 リットルの四つ口フラスコに 1, 4-ブタンジオール 25 モル、フマル酸 23.75 モル、無水トリメリット酸 1.65 モル、ハイドロキノン 5.3 g を入れ、160℃ で 5 時間反応させた後、200℃ に昇温して 1 時間反応させ、さらに 8.3 KPa にて 1 時間反応させ [結晶性ポリエステル樹脂 1] を得た。融点 119℃、Mn 710、Mw 2100、酸価 24、水酸基価 28 であった。

【0062】

製造例 4-3～4-6

原料を下記のものに変更する以外は、製造例 4-2 と同様にして、[結晶性ポリエステル樹脂 2～6] を得た。

結晶性ポリエステル 2

1, 4-ブタンジオール

25 モル

フマル酸

21.25 モル

無水トリメリット酸 5 モル

ハイドロキノン 5.7 g

融点 96℃、Mn 620、Mw 1750、酸価 37、水酸基価 8 であった。

【0063】

結晶性ポリエステル 3

1, 4-ブタンジオール 23.75 モル

エチレングリコール 1.25 モル

フマル酸 22.75 モル

無水トリメリット酸 1.65 モル

ハイドロキノン 4.8 g

融点 128℃、Mn 1650、Mw 6400、酸価 24、水酸基価 44 であった。

。

【0064】

結晶性ポリエステル 4

1, 4-ブタンジオール 22.5 モル

エチレングリコール 5 モル

フマル酸 23.75 モル

無水トリメリット酸 5 モル

ハイドロキノン 5.8 g

融点 82℃、Mn 1100、Mw 4700、酸価 25、水酸基価 33 であった。

【0065】

結晶性ポリエステル 5

1, 4-ブタンジオール 25 モル

フマル酸 22.5 モル

コハク酸 1.25 モル

無水トリメリット酸 1.65 モル

ハイドロキノン 5.3 g

融点 113℃、Mn 780、Mw 2400、酸価 22、水酸基価 28 であった。

【0066】

結晶性ポリエステル 6

1, 4-ブタンジオール	23.75 モル
1, 6-ヘキサジオール	1.25 モル
フマル酸	23 モル
マレイン酸	0.75 モル
無水トリメリット酸	1.65 モル
ハイドロキノン	5.2 g

融点 128℃、Mn 850、Mw 3450、酸価 28、水酸基価 22 であった。

【0067】

製造例 5

(ケチミンの合成)

攪拌棒および温度計をセットした反応容器に、イソホロンジアミン 170 部とメチルエチルケトン 75 部を仕込み、50℃で5時間反応を行い、[ケチミン化合物 1] を得た。[ケチミン化合物 1] のアミン価は 418 であった。

【0068】

製造例 6

(マスターバッチ (MB) の合成)

水 1200 部、カーボンブラック (Printex 35 デクサ製) 540 部 [DBP 吸油量 = 42 ml / 100 mg、pH = 9.5]、ポリエステル樹脂 1200 部を加え、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) で混合し、混合物を 2 本ロールを用いて 150℃で30分混練後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、[マスターバッチ 1] を得た。

【0069】

製造例 7

(油相の作成)

攪拌棒および温度計をセットした容器に、[低分子ポリエステル 1] 378 部、カルナバ WAX 110 部、CCA (サリチル酸金属錯体 E-84: オリエント化学工業) 22 部、酢酸エチル 947 部を仕込み、攪拌下 80℃に昇温し、80℃のまま 5 時間保持した後、1 時間で 30℃に冷却した。次いで容器に [マスタ

ーバッチ 1] 500 部、酢酸エチル 500 部を仕込み、1 時間混合し [原料溶解液 1] を得た。

[原料溶解液 1] 1324 部を容器に移し、ビーズミル (ウルトラビスコミル、アイメックス社製) を用いて、送液速度 1 kg/h r、ディスク周速度 6 m/秒、0.5 mm ジルコニアビーズを 80 体積% 充填、3 パスの条件で、カーボンブラック、WAX の分散を行った。次いで、[低分子ポリエステル 1] の 65% 酢酸エチル溶液 1042.3 部加え、上記条件のビーズミルで 1 パスし、[顔料・WAX 分散液 1] を得た。[顔料・WAX 分散液 1] の固形分濃度 (130℃、30 分) は 50% であった。

【0070】

製造例 8

(結晶性ポリエステルの分散液作製)

金属製 2 L 容器に [結晶性ポリエステル樹脂 1] を 100 g、酢酸エチル 400 g を採り、79℃ で加熱溶解もしくは加熱分散させた後、氷水浴中で急冷した。これにガラスビーズ (3 mm ϕ) 500 ml を加え、バッチ式サンドミル装置 (カンベハピオ社製) で 10 時間攪拌を行い、体積平均粒径が 0.4 μ m の [結晶性ポリエステル分散液 1] を得た。

【0071】

製造例 9 ~ 13

製造例 8 において、[結晶性ポリエステル 1] を下記の結晶性ポリエステル樹脂に変更する以外は、製造例 8 と同様に操作し、[結晶性ポリエステル樹脂分散液 2 ~ 6] を得た。

【表 1】

製造例	結晶性ポリエステル分散液 No.	使用した結晶性ポリエステル No.	体積平均粒径 (μm)
9	2	2	0.3
10	3	3	0.6
11	4	4	1.2
12	5	5	0.4
13	6	6	2.8

【0072】

〔実施例 1〕

(乳化⇒脱溶剤)

〔顔料・WAX分散液 1〕 664 部、〔プレポリマー 1〕 を 109.4 部、〔結晶性ポリエステル分散液 1〕 を 73.9 部、〔ケチミン化合物 1〕 4.6 部を容器に入れ、TK ホモミキサー（特殊機化製）で 5,000 rpm で 1 分間混合した後、容器に〔水相 1〕 1200 部を加え、TK ホモミキサーで、回転数 13,000 rpm で 20 分間混合し〔乳化スラリー 1〕を得た。

攪拌機および温度計をセットした容器に、〔乳化スラリー 1〕を投入し、30℃で 8 時間脱溶剤した後、45℃で 4 時間熟成を行い、〔分散スラリー 1〕を得た。

【0073】

(洗浄⇒乾燥)

〔乳化スラリー 1〕 100 部を減圧濾過した後、

①：濾過ケーキにイオン交換水 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

②：①の濾過ケーキに 10% 水酸化ナトリウム水溶液 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 30 分間）した後、減圧濾過した。

③：②の濾過ケーキに 10% 塩酸 100 部を加え、TK ホモミキサーで混合（回転数 12,000 rpm で 10 分間）した後濾過した。

④: ③の濾過ケーキにイオン交換水 3 0 0 部を加え、TKホモミキサーで混合（回転数 1 2, 0 0 0 r p m で 1 0 分間）した後濾過する操作を 2 回行い〔濾過ケーキ 1〕を得た。

〔濾過ケーキ 1〕を循風乾燥機にて 4 5 ℃で 4 8 時間乾燥し、目開き 7 5 μ m メッシュで篩い〔トナー 1〕を得た。

【0 0 7 4】

〔実施例 2 ～ 6〕

実施例 1 において、〔プレポリマー 1〕を 1 0 9 . 4 部、〔ケチミン化合物 1〕4 . 6 部を使用することは変更しないまま、トナー中のプレポリマー／低分子ポリエステル／結晶性ポリエステルの重量比が下記表になるように原料を仕込むほかは、実施例 1 と同様に操作して〔トナー 2 ～ 6〕を得た。

【0 0 7 5】

【表 2】

実施例 No.	トナーNo.	プレポリマー	低分子ポリエステル	結晶性ポリエステル
2	2	5	／ 9 0	／ 5
3	3	1 0	／ 7 0	／ 2 0
4	4	1 5	／ 6 0	／ 2 5
5	5	2 0	／ 5 0	／ 3 0
6	6	2 5	／ 4 0	／ 3 5

〔実施例 7 ～ 1 1〕

実施例 1 において、結晶性ポリエステル分散液 1 の代わりに、製造例 2 ～ 6 で得られた結晶性ポリエステル分散液を使用するほかは、実施例 1 と同様に操作して〔トナー 7 ～ 1 1〕を得た。

【0 0 7 6】

【表 3】

実施例 No.	トナーNo.	使用した結晶性ポリエステル分散液 No.
7	7	2
8	8	3
9	9	4
10	10	5
11	11	6

【0077】

〔比較例 1〕

実施例 1 において、結晶性ポリエステル分散液を使用しない以外は、実施例 1 と同様に操作して〔トナー 12〕を得た。

【0078】

〔比較例 2〕

結晶性ポリエステル樹脂 1	10 部
低分子ポリエステル樹脂 B 1	70 部
スチレン-メチルアクリレート樹脂 C 1	15 部
ポリエチレンワックス	
(融点 99℃、針入度 1.5、SP 値 8.1)	5 部
帯電制御剤 (サリチル酸誘導体の金属塩)	2 部
着色剤 (銅フタロシアニンブルー顔料)	2.5 部

(ただし、

B 1: THF 不溶分 0、重量平均分子量が 17000、T_g が 59℃C 1: THF 不溶分 0、重量平均分子量が 15000、T_g が 62℃

樹脂 C 1 の粉碎性は樹脂 B 1 及びポリエチレンワックスより高かった。)

上記材料をブレンダーで充分混合したのち 2 軸押出し機にて混練し、冷却後粉碎、分級し体積平均粒径約 7.5 μm のトナー 13 を得た。

【0079】

このようにして得られたトナー 100 部に疎水性シリカ 0.7 部と、疎水化酸化チタン 0.3 部をヘンシェルミキサーにて混合した。得られたトナー物性値に

については表 1 に示した。

外添剤処理を施したトナー 5 重量%とシリコン樹脂を被覆した平均粒子径が $40\text{ }\mu\text{m}$ の銅-亜鉛フェライトキャリア 95 重量%からなる現像剤を調製し、毎分 A4 サイズの用紙を 45 枚印刷できるリコー製 *imagio Neo 450* を用いて、連続印刷して下記の基準で評価し、表 2 に示した。

【0080】

(評価項目)

(a) 粒径

トナーの粒径は、コールターエレクトロニクス社製の粒度測定器「コールターカウンター T A II」を用い、アパーチャー径 $100\text{ }\mu\text{m}$ で測定した。体積平均粒径および個数平均粒径は上記粒度測定器により求めた。

【0081】

(b) 円形度

フロー式粒子像分析装置 F P I A - 1 0 0 0 (東亜医用電子株式会社製) により平均円形度として計測できる。具体的な測定方法としては、容器中の予め不純固形物を除去した水 $100\sim 150\text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤、好ましくはアルキルベンゼンスフォン酸塩を $0.1\sim 0.5\text{ ml}$ 加え、更に測定試料を $0.1\sim 0.5\text{ g}$ 程度加える。試料を分散した懸濁液は超音波分散器で約 $1\sim 3$ 分間分散処理を行ない、分散液濃度を $3000\sim 1$ 万個/ μl として前記装置によりトナーの形状及び分布を測定することによって得られる。

【0082】

(c) 帯電量

現像剤 6 g を計量し、密閉できる金属円柱に仕込みブローして帯電量を求める。トナー濃度は $4.5\sim 5.5\text{ wt}\%$ に調整する。

【0083】

(d) トナーの熱特性 (フローテスター特性)

トナーの熱特性を測定するフローテスターとしては、例えば島津製作所製の高架式フローテスター C F T 5 0 0 型がある。このフローテスターのフローカーブは図 2 (a) および (b) に示されるデータになり、そこから各々の温度を読み

取ることができる。図中、 T_s は軟化温度、 T_{fb} は流出開始温度であり、1/2法における溶融温度とあるのは $T_{1/2}$ 温度のことである。

【0084】

《測定条件》

荷重 : 10 kg/cm^2
昇温速度: 3.0°C/min 、
ダイ口径: 0.50 mm
ダイ長さ: 10.0 mm

【0085】

(e) 定着性

リコー製 *imagio Neo 450* を用いて、普通紙及び厚紙の転写紙（リコー製 タイプ6200及びNBSリコー製複写印刷用紙<135>）にベタ画像で、 $1.0 \pm 0.1\text{ mg/cm}^2$ のトナーが現像される様に調整を行ない、定着ベルトの温度が可変となる様に調整を行なって、普通紙でオフセットの発生しない温度を、厚紙で定着下限温度を測定した。

定着下限温度は、得られた定着画像をパットで擦った後の画像濃度の残存率が70%以上となる定着ロール温度をもって定着下限温度とした。

【0086】

(f) 画像濃度

ベタ画像出力後、画像濃度をX-Rite（X-Rite社製）により測定。これを各色単独に5点測定し各色ごとに平均を求めた。

【0087】

(g) 地肌汚れ

白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上の現像剤をテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を938スペクトロデンシトメーター（X-Rite社製）により測定。

【0088】

(h) クリーニング性

清掃工程を通過した感光体上の転写残トナーをスコッチテープ（住友スリーエ

ム(株)製)で白紙に移し、それをマクベス反射濃度計RD514型で測定し、
 ブランクとの差が0.01以下のものを○(良好)、それを越えるものを×(不
 良)として評価した。

【0089】

(i) フィルミング

現像ローラまたは感光体上のトナーフィルミング発生状況の有無を観察した。
 ○がフィルミングがなく、△はスジ上のフィルミングが見られ、×は全体的にフ
 イルミングがある。

【0090】

【表4】

	トナーNo.	トナー粒径分布			トナー形状 円形度	トナー熱特性		定着特性	
		体積平均粒径 Dv(μm)	個数平均粒径 Dn(μm)	Dv/Dn		軟化温度 Ts(°C)	流出開始 温度(°C)	定着下限 温度(°C)	ホットオフセット 発生温度(°C)
実施例1	1	4.52	4.13	1.09	0.99	61	95	125	220°C以上
実施例2	2	5.23	4.65	1.12	0.98	58	93	125	220°C以上
実施例3	3	4.38	4.01	1.09	0.99	57	90	120	220°C以上
実施例4	4	5.75	5.1	1.13	0.97	56	88	120	220°C以上
実施例5	5	4.92	4.12	1.19	0.96	55	87	115	220°C以上
実施例6	6	5.51	4.89	1.13	0.98	55	88	115	220°C以上
実施例7	7	5.16	4.15	1.24	0.96	50	81	115	220°C以上
実施例8	8	4.18	3.98	1.05	0.99	63	97	125	220°C以上
実施例9	9	4.89	4.15	1.18	0.98	51	73	115	220°C以上
実施例10	10	5.76	5.21	1.11	0.99	60	93	120	220°C以上
実施例11	11	5.44	4.88	1.11	0.98	64	94	125	220°C以上
比較例1	12	5.69	5.16	1.10	0.99	64	115	150	220°C以上
比較例2	13	7.5	5.75	1.30	0.93	65	97	140	155°C

【0091】

【表5】

	トナー No.	画像濃度						地汚れ			クリーニング			フィルミング	耐熱	低温	ホット	総合 評価
		スタート	1万 枚後	10万 枚後	スタート	1万 枚後	10万 枚後	スタート	1万 枚後	10万 枚後	スタート	1万 枚後	10万 枚後	10万枚後	保存性	定着性	オフセット 性	
実施例1	1	32.4	31.3	30.3	1.43	1.44	1.42	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例2	2	31.8	30.9	29.8	1.45	1.43	1.41	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例3	3	29.8	29.3	28.5	1.43	1.41	1.39	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例4	4	32.5	31.7	31	1.45	1.42	1.4	0.00	0.00	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例5	5	36.4	35.5	33.4	1.41	1.4	1.4	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例6	6	35.1	34.2	32.7	1.46	1.45	1.43	0.01	0.00	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例7	7	30.8	29.9	28.5	1.43	1.41	1.41	0.00	0.01	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例8	8	32.3	31.5	30.1	1.44	1.42	1.41	0.00	0.00	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例9	9	29.6	28.8	27.5	1.43	1.41	1.41	0.01	0.01	0.01	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例10	10	30.5	29.1	27.9	1.42	1.43	1.41	0.00	0.01	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
実施例11	11	31.1	30.2	28.5	1.45	1.43	1.42	0.01	0.00	0.00	○	○	○	○	○	○	○	○
比較例1	12	30.6	29.5	28.3	1.42	1.39	1.32	0.01	0.13	0.27	△	×	×	△	○	×	○	×
比較例2	13	29.6	28.4	27.2	1.39	1.35	1.33	0.01	0.27	0.47	○	△	△	×	○	○	×	△

【0092】

【発明の効果】

本発明のトナーは、初期の印字品質が良好で、連続印字での画質の安定性にも

優れ、安定したクリーニング性を有し、感光体、現像ローラ等に対するフィルミ
ング汚染が防止された低温定着トナーの得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明に係る画像形成方法及び装置の一例を示す概略構成図である。

【図 2】

フローテストのフローカーブを示す。

(a) 温度 T f b 溶融温度とピストンストロークの関係を示す。

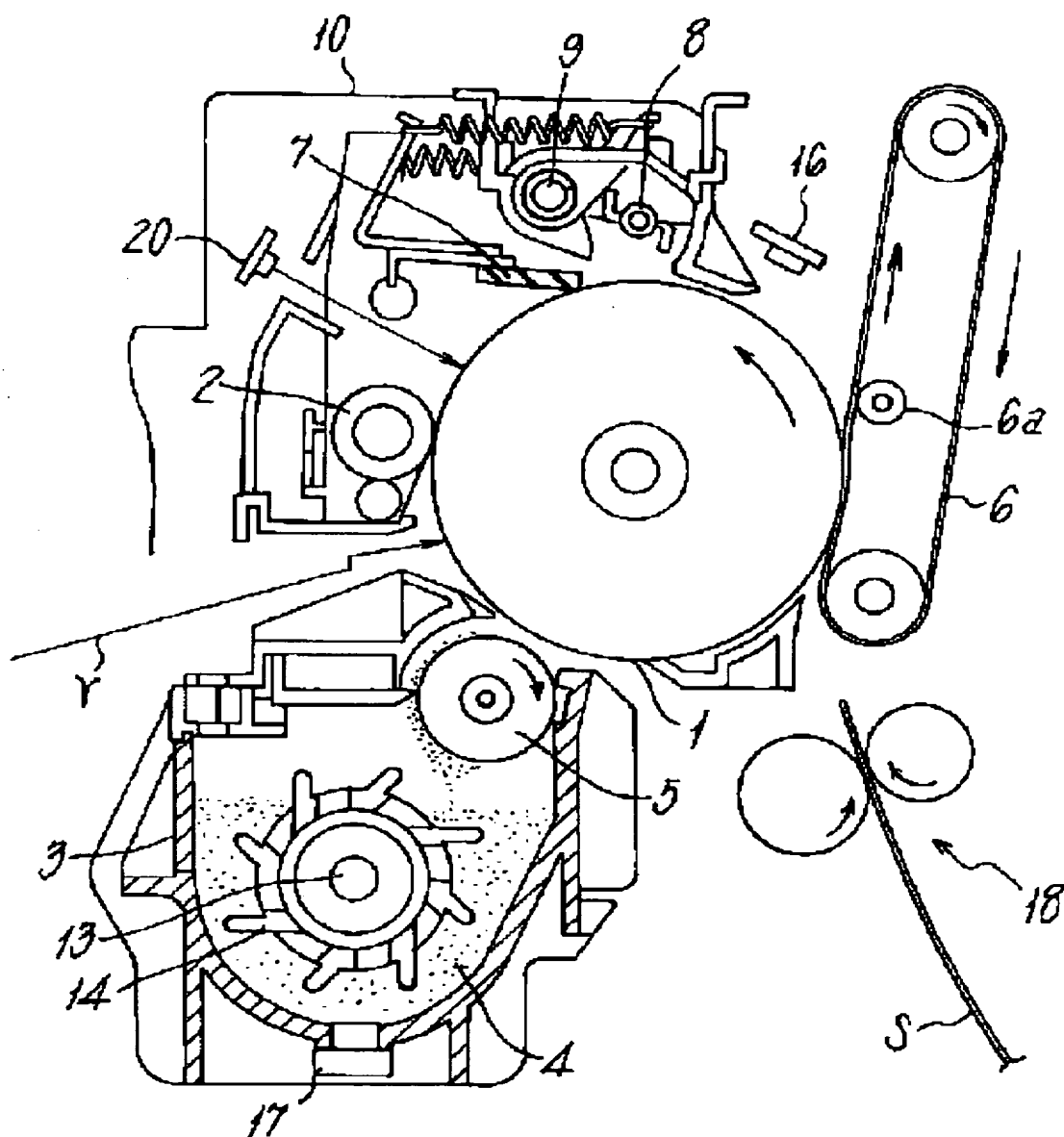
(b) 1/2 法における溶融温度とピストンストロークの関係を示す。

【符号の説明】

- 1 感光体 (像担持体)
- 2 帯電ローラ
- 3 現像装置
- 4 現像剤
- 5 現像スリーブ (現像剤担持体)
- 6 転写ベルト (転写手段)
- 6 a バイアスローラ
- 7 クリーニングブレード
- 8 回収ばね
- 9 回収コイル
- 10 感光体及びクリーニングユニット (PCU)
- 13 搬送スクリュー
- 14 パドル (攪拌機構)
- 16 反射濃度検知センサー (P センサー)
- 17 トナー濃度センサー
- 18 レジストローラ
- 20 除電ランプ
- S 転写紙

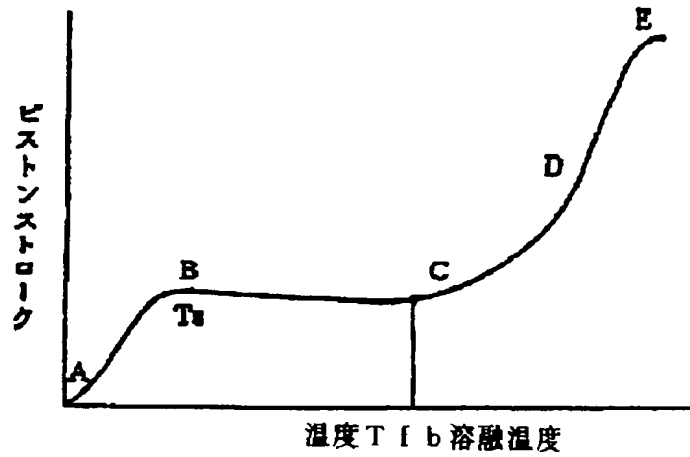
【書類名】 図面

【図 1】

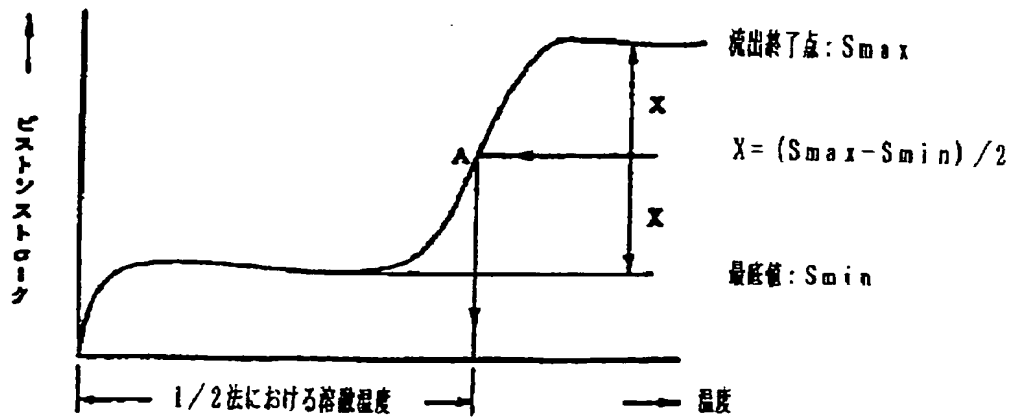


【図 2】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 低温定着性及び耐ホットオフセット性にすぐれる画像形成用トナー、現像剤、トナー容器及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 有機溶媒中に活性水素と反応可能な変性ポリエステル樹脂を含むトナー組成分を溶解又は分散させ、該溶解又は分散物を樹脂微粒子を含む水系媒体中で架橋剤及び／又は伸長剤と反応させ、得られたトナーにおいて、該トナーバインダーが、該変性ポリエステル樹脂と共に、結晶性ポリエステル樹脂を含有することを特徴とする画像形成用トナー。

【選択図】 なし

図



特願 2 0 0 3 - 0 7 5 8 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 6 7 4 7]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 5 月 1 7 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号

氏 名

株式会社リコー